

烧结温度和 CaTiO_3 添加对不稳定层状 $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1$) 陶瓷体系结构与介电性能的影响

刘 飞¹, 黄先培², 袁昌来², 陈国华²

(桂林电子科技大学 1. 机电工程学院; 2. 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

摘 要: 采用固相反应法制备了 $\text{Ca}_2\text{TiO}_4+x\text{wt}\% \text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.8, 1.6$ 和 3.2) 陶瓷, 并分析了其相组成与结构、显微结构、烧结温度和微波介电性能之间的影响关系。室温 XRD 晶体结构分析表明: 未掺杂 CaTiO_3 的 Ca_2TiO_4 体系主晶相受烧结温度的影响明显, 由 1400°C 烧结的正交结构 CaTiO_3 相转变为 1420°C 烧结的四方结构层状 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相。当烧结温度由 1420°C 升高至 1450°C 时, 不同含量 CaTiO_3 掺杂均能使 Ca_2TiO_4 体系中主晶相的含量和成分发生改变。其中, $1.6\text{wt}\%\sim 3.2\text{wt}\%$ 的 CaTiO_3 掺杂可使 Ca_2TiO_4 体系获得稳定且含量较高的 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相。微波介电性能测试结果显示, 未掺杂的 Ca_2TiO_4 体系的 ε_r 、 $Q\times f$ 和 τ_f 值均在其主晶相发生改变时大幅降低, 分别由 1400°C 烧结的 85.84、10030 GHz 和 $508.87\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 降至 1420°C 烧结的 59.04、2340 GHz 和 $93.13\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 而不同含量的 CaTiO_3 掺杂则可在一定范围内稳定复相 Ca_2TiO_4 体系的 $Q\times f$ 值。

关 键 词: 层状钙钛矿; Ca_2TiO_4 ; 微波介电性能; CaTiO_3

中图分类号: TM277 文献标识码: A

Influence of Sintering Temperature and CaTiO_3 Doping on Structure and Dielectric Properties for Instability Layered $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1$) Ceramics

LIU Fei¹, HUANG Xian-Pei², YUAN Chang-Lai², CHEN Guo-Hua²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: $\text{Ca}_2\text{TiO}_4+x\text{wt}\% \text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.8, 1.6$ and 3.2) ceramics were prepared by solid state reaction technique. The relation between phase compositions and structures, microstructures, sintering temperatures, and microwave dielectric properties of these ceramic systems were accordingly studied. XRD patterns revealed that the main phase of the undoped CaTiO_3 in Ca_2TiO_4 ceramic systems was closely related with the sintering temperature, and the crystal phase transited from the orthorhombic CaTiO_3 phase (as sintered at 1400°C) to tetragonal $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ phase (as sintered at 1420°C). In addition, the CaTiO_3 -doping in various amounts resulted in the change of main phase with the sintering temperature increasing from 1420°C to 1450°C . Wherein, the stability and high-content $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ phase could be obtained by doping $1.6\text{wt}\%\sim 3.2\text{wt}\% \text{CaTiO}_3$. The microwave dielectric properties test showed that the undoped Ca_2TiO_4 multiphase systems got a great reduction in the ε_r , $Q\times f$ and τ_f values from 59.04, 2340 GHz and $93.13\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (as sintered at 1400°C) to 85.84, 10030 GHz and $508.87\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (as sintered at 1420°C), respectively. Additionally, the various amounts of CaTiO_3 -doping could keep the $Q\times f$ values stably to some extent for the Ca_2TiO_4 ceramic systems.

Key words: layered perovskite; Ca_2TiO_4 ; microwave dielectric properties; CaTiO_3

具有 Ruddlesden-Popper(RP)相结构的钛酸盐化合物的通式为 $A_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, 其中 A 位离子通常为碱土金属离子(如 Ba, Sr 和 Ca)。这些化合物的 RP 相结构是由 n 个 $ATiO_3$ 钙钛矿层与 n 个 AO 岩盐层交替串联而成, 因此, 其结构通式也可写成 $(AO)(ATiO_3)_n$ ^[1]。当 $n=1$ 时, 即为人们熟知的 K_2NiO_4 理想四方结构(A_2TiO_4), 但形成理想四方结构的情况并不多, 这是由于与 ABO_3 型相比, A 位离子的配位数从 12 减至 9, 离子配位关系有所限制, 致使其离子置换改性的通融性及可调性有所减弱。另一方面, 这些类钙钛矿结构化合物除具有与 ABO_3 钙钛矿结构相类似的重要性能外, 还具有一些独特性能(如层状结构), 因而部分 A_2TiO_4 型比 ABO_3 型化合物具有更良好的晶体结构对称性、高温稳定性以及还原催化活性等。同时该类材料也是继 ABO_3 之后, 同样具有广阔发展前景且应用领域极其广泛的新型材料^[2-3]。

类钙钛矿 A_2TiO_4 (A=Ba, Sr, Ca) 化合物的制备方法有很多种, 最为常见是柠檬酸络合法和传统固相合成法, 前者虽较为简单, 制备的样品颗粒均匀, 但粒径过大; 而后者经预烧后研磨、造粒等工艺, 制得的粒径相对较小^[4]。研究表明, 通过固相反应法在 1100℃ 烧结 2 h 可获得单相单层的 Sr_2TiO_4 和 Ba_2TiO_4 , 但却无法获得单相层状的 Ca_2TiO_4 ^[5-6], 研究认为, $(AO)(ABO_3)_n$ 层状钙钛矿结构随着层数的增多, 其结构也越稳定, 单层的 Ca_2TiO_4 相在室温下容易发生晶系畸变。但是, 在室温下 Ca_2TiO_4 具体的畸变机制与形式却并未报道。Ramadan 等^[7]结合计算所得的晶格能和经验公式, 试图解释 Ca_2TiO_4 相不稳定的原因, 他们认为与纯相 Sr_2TiO_4 相比, 单层 Ca_2TiO_4 的晶体结构中的 $CaTiO_3$ 为正交结构, 对称性较立方结构的 $SrTiO_3$ 低; 交替串联的 CaO 层中只存在单层 BO_6 八面体, 且正交结构中存在相邻八面体弯曲造成的倾角变化, 加之正交结构的最小单元晶胞中含有 4 个氧八面体 ($Z=4$), 但此时 BO_6 八面体只有单层, 不能有效形成稳定的八面体共顶点结构, 所以单层 Ca_2TiO_4 的稳定性相对较弱。此外, Ramadan 等^[7]还认为单层 Ca_2TiO_4 结构的形成能和歧化反应能都不接近于 0 eV, 由此可判断该相的稳定性较差。然而, 室温下复杂的 Ca_2TiO_4 相成分及结构与烧结温度之间的关系却并未加以阐述。

再者, 微波陶瓷材料在微波集成电路中作为主要元件之一, 如微型和片式介质谐振器件, 已成为高端技术微波介质材料未来发展的重要趋势^[8-10]。其中, 钙钛矿结构的 $CaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 因具有极高的相对介电常数而倍受关注, 尤其是 $CaTiO_3$ 基材料为

甚($CaTiO_3$: $\epsilon_r = 170$, $Q \times f = 3600$ GHz 和 $\tau_f \approx 850 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[11]。对于室温下的复相类钙钛矿 Ca_2TiO_4 , 不同温度烧结后陶瓷是由哪些不同的层状 $(AO)(ABO_3)_n$ 相或其它杂相组成, 其复相的微波介电性能与相成分之间的影响关系又如何, 都值得加以关注。另外, Bari 等^[12]发现纳米 TiO_2 的掺杂可在一定程度上提高 $Li_2ZnTi_3O_8$ 陶瓷的致密度, 并起到稳定其相成分的作用, 且当掺杂量为 4wt% 时体系具有良好的微波介电性能。同理, 如前文所述, 部分 A_2TiO_4 型比 ABO_3 型化合物具有更良好的晶体结构对称性与高温稳定性, 因此, 纳米 $CaTiO_3$ 掺杂对复相层状 Ca_2TiO_4 结构的相成分应起到一定的稳定性作用, 而不同含量的 $CaTiO_3$ 掺杂也将会对基体 Ca_2TiO_4 体系的介电性能产生不同程度的影响。此外, 烧结行为对 Ca_2TiO_4 体系微波介电性能的影响也鲜有报道。鉴于此, 本工作通过改变烧结温度和添加不同含量 $CaTiO_3$ 对多相层状 Ca_2TiO_4 陶瓷体系的结构与性能进行了研究。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验原料采用纯度大于 99.9% 的 $CaCO_3$ 、 TiO_2 , 按 Ca_2TiO_4 化学式配料; 以纳米级 $CaCO_3$ 和 TiO_2 粉末为原料, 按 $CaTiO_3$ 化学式配料。将配好的粉料放入尼龙罐中以 ZrO_2 球作为球磨介质, 加无水乙醇球磨 24 h, 将浆料烘干、过筛(100 目)后, 在 1100℃ 高温炉内预烧 2 h。在预烧后的 Ca_2TiO_4 粉末中加入不同比例的 $CaTiO_3$ 粉末, 分别按式 $Ca_2TiO_4 + x\text{wt}\% CaTiO_3$ ($x=0, 0.8, 1.6, 3.2$) 配料, 再经过 24 h 球磨、干燥、过筛(200 目)等工艺后, 获得所需瓷料。随后, 在瓷料中加入 7wt% 的聚乙烯醇(PVA)作粘结剂, 待烘干后研磨造粒, 并通过等静压法在 150 MPa 压力下将瓷料干压成型, 分别制成厚度为 1~1.5 mm、5.5~6 mm, 直径为 11.5 mm 的圆片和圆柱试样。压制成型样品在 1320~1480℃ 烧结 4 h, 然后随炉自然冷却至室温。

1.2 性能测试

室温下, 采用 Bruker-D8Advance 型 X 射线衍射仪对烧结样品进行晶体结构分析; 采用 JEOL-JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)观察样品的显微形貌; 采用 Agilent-N5230A 型矢量网络分析仪测量微波频率下的介电性能, 其中, 对于相对介电常数(ϵ_r), 采用 Hakki-Coleman 平行板介质谐振器法(开腔法)测量^[13], 选用的模式为 TE_{011} ; 而对于品质因子($Q \times f$)的

测量,考虑到平行金属板中交变磁场的影响和电阻率所带来的误差,故使用 TE_{010} 模式的闭腔介质谐振器法测量则更为准确,其中测试频率为 3.4~5.0 GHz。此外,在密封热处理炉中采用与 ε_r 一致的方法和模式测量谐振频率温度系数(τ_f),其数值可由公式(1)计算所得^[14]。

$$\tau_f = \frac{\Delta f_0}{f_0 \Delta T} = \frac{f_{75} - f_{25}}{f_{25} \times 50} \quad (1)$$

式中 f_{75} 和 f_{25} 分别为样品在 75℃ 和 25℃ 下测得的谐振频率。

2 分析与讨论

2.1 相结构分析

图 1(a) 显示了不同温度烧结 4h 的 Ca_2TiO_4 的 XRD 图谱,可以看出,当烧结温度为 1380℃ 和 1400℃ 时,样品的主晶相为具有钙钛矿结构的 CaTiO_3 相 (PDF#42-0423),其中含有一部分属立方晶系的 CaO (PDF#48-1467) 相以及少量的 CaO_4 相 (PDF#21-0155); 当烧结温度升高至 1420℃ 时,开始出现四方结构的 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相 (PDF#14-0151) 衍射峰,而且随着烧结温度的进一步升高 (1480℃), $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相的衍射峰强度增强,逐渐成为 Ca_2TiO_4 体系的主晶相,此时还有少量四方结构的层状 $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 相出现。上述结果说明,烧结温度在一定程度上可改变 Ca_2TiO_4 体系的相组成,较高的烧结温度可使该体系的主晶相由 CaTiO_3 转变为 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 。1420℃ 烧结 4h 的 $\text{Ca}_2\text{TiO}_4 + x\text{wt}\%$ CaTiO_3 ($0.8 \leq x \leq 3.2$) 样品与 1400℃ 烧结 4h 的纯 Ca_2TiO_4 体系相比,0.8wt% 与 1.6wt% 的 CaTiO_3 掺杂量对 Ca_2TiO_4 体系的相成分与结构影响较小。由此可知,少量 CaTiO_3 掺杂可使 Ca_2TiO_4 体系的主晶相发生改变的幅度温度小幅升高。然而,当掺杂量为 3.2wt% 时, Ca_2TiO_4 体系的相组成变得复杂,由 CaO 、 CaTiO_3 、 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 相组成,且主峰以 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶相为主,这说明当烧结温度为 1420℃ 时,增加 CaTiO_3 掺杂量并不能有效稳定 Ca_2TiO_4 体系主晶相的成分与含量。在 1450℃ 烧结 4h 的 $\text{Ca}_2\text{TiO}_4 + x\text{wt}\%$ CaTiO_3 ($0.8 \leq x \leq 3.2$) 样品的 XRD 图谱如图 1(b) 所示,可以看出,当掺杂量为 0.8wt% 时,与 1420℃ 烧结的样品相比,主晶相已转变为 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相,并同样伴随有少量的 CaO 、 CaTiO_3 及 CaO_4 相。但当掺杂量增加至 1.6wt%~3.2wt% 时,杂相的衍射峰逐渐变弱,而主晶相 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的衍射峰陡然增强,尤其是 (0010)、(200) 和 (109) 晶面衍射峰的强度增加的幅度更明显。这是由于在高温烧结下, CaTiO_3 掺杂

使得样品晶粒度有所细化,结晶度增强,且晶粒生长出现了明显的择优取向。由此可知,在 1450℃ 烧结 4h 时,掺杂 1.6wt%~3.2wt% 的 CaTiO_3 可使 Ca_2TiO_4 体系的相成分趋于稳定,但并不能形成单相单层的 Ca_2TiO_4 相,而是获得双层且稳定的 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相。

2.2 显微结构分析

图 2 为 1400~1450℃ 烧结不同 CaTiO_3 掺杂量 Ca_2TiO_4 体系的背散射图像。如图 2(a) 和 (b) 所示,1400℃ 和 1420℃ 烧结的未掺杂 Ca_2TiO_4 体系的晶粒大小并不均匀,晶形也较为不规则,可以明显看到陶瓷样品的表面存在两种以上的晶形。从图 2(c) 还可看出,主晶相晶粒由 1400℃ 烧结的块状晶粒逐渐变成 1420℃ 烧结的片状晶粒,这也说明主晶相的晶体结构发生了改变。1420℃ 烧结的 CaTiO_3 掺杂量为 0.8wt% 样品的晶粒较小,而且明显由明暗两组晶粒组成。当烧结温度为 1450℃ 时,如图 2(d) 所示,

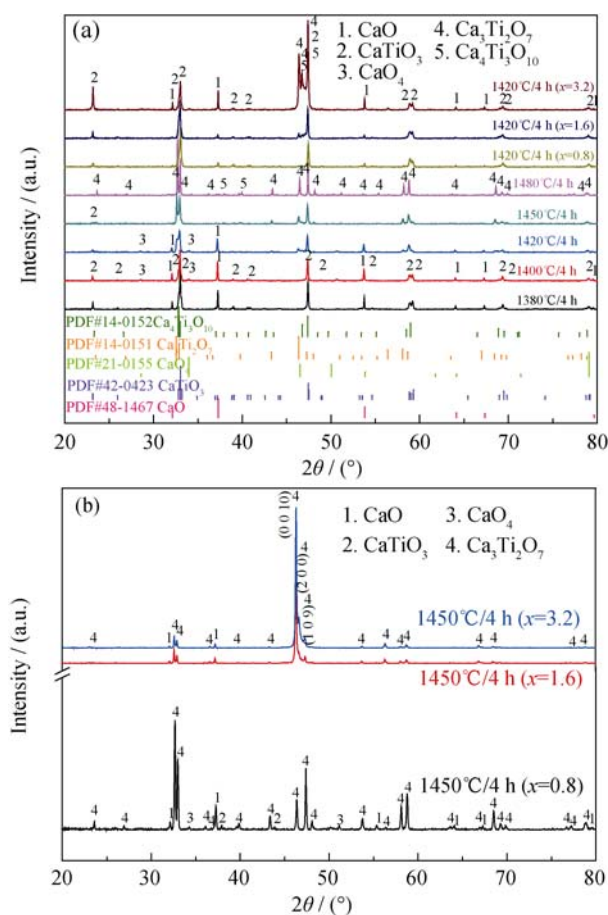


图 1 不同温度烧结的 Ca_2TiO_4 体系及 1420℃、1450℃ 烧结 $\text{Ca}_2\text{TiO}_4 + x\text{wt}\%$ CaTiO_3 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 (a) XRD patterns of Ca_2TiO_4 systems specimens sintered at different temperatures and $\text{Ca}_2\text{TiO}_4 + x\text{wt}\%$ CaTiO_3 sintered at 1420℃, (b) XRD patterns of $\text{Ca}_2\text{TiO}_4 + x\text{wt}\%$ CaTiO_3 specimens sintered at 1450℃

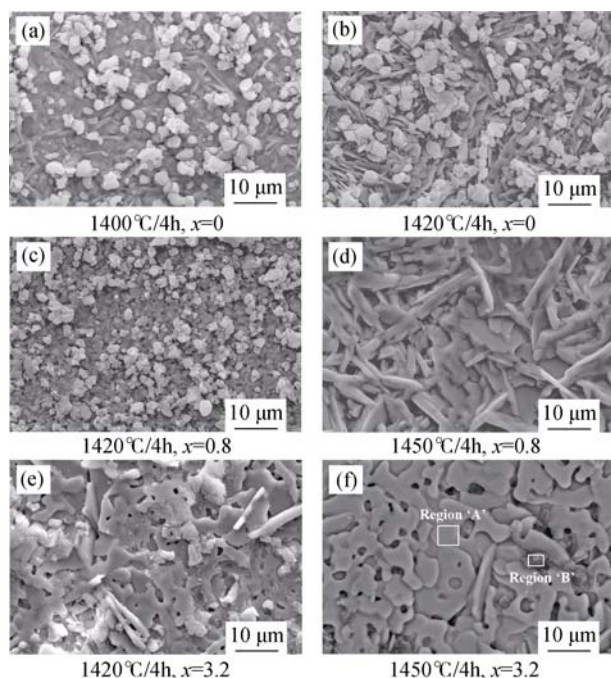


图 2 在不同温度烧结 4 h 的 $\text{Ca}_2\text{TiO}_4+x\text{wt}\% \text{CaTiO}_3$ ($x=0$ 、0.8 和 3.2) 样品的背散射图片

Fig. 2 Back scattered electron images of $\text{Ca}_2\text{TiO}_4+x\text{wt}\% \text{CaTiO}_3$ ($x=0$, 0.8 and 3.2) ceramics sintered at different temperatures for 4 h

0.8wt% CaTiO_3 掺杂量样品的晶粒多转变为片状且平均尺寸较大的晶粒。如图 2(e) 所示, 1420℃ 烧结 CaTiO_3 掺杂量为 3.2wt% 样品的主晶相晶粒逐渐以片状晶粒为主, 但还存在部分其它晶形晶粒, 而当烧结温度升高至 1450℃ 时, 该样品表面的晶粒晶形已绝大部分趋向于片状, 仅有少量的杂相晶粒出现在晶界处(图 2(f))。上述结果与 XRD 分析结果相一致。

为了进一步弄清并确认体系中的晶相组成, 以未掺杂 Ca_2TiO_4 与 3.2wt% CaTiO_3 掺杂 Ca_2TiO_4 体系为例, 分别对这两种陶瓷样品表面进行了 EDS 面和局部区域扫描。图 3 为 1400℃ 烧结 4 h 的 Ca_2TiO_4 陶瓷样品的 EDS 面扫描图像, 可以看出, EDS 分层图像中存在着颜色差异明显的两组晶粒, 其中颜色较浅的晶粒相对较多, 而颜色较深的晶粒则随机分布在浅色的晶粒之中。从 EDS 面扫描元素分布的结果可知, 颜色较深的晶粒富含 Ca 和 O, 而颜色较浅的晶粒则含有 Ca、Ti 和 O, 可以推测, 颜色较深的晶粒为 CaO 和 CaO_4 。EDS 面扫描分析进一步证实了 XRD 分析结果的正确性。图 4 为在 1450℃ 烧结 4 h 的 $x=3.2\text{wt}\% \text{CaTiO}_3$ 掺杂 Ca_2TiO_4 体系样品表面的 EDS 区域扫描图谱, 其中图 4(a) 和 (b) 分别对应的是图 2(f) 中 Region 'A' 和 Region 'B' 的能谱, 可以看出, Region 'A' 的成分主要有 Ca、Ti 和 O, 而且 Ca 和 Ti 的原子比接近于 3:2, 符合 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的化学计量配

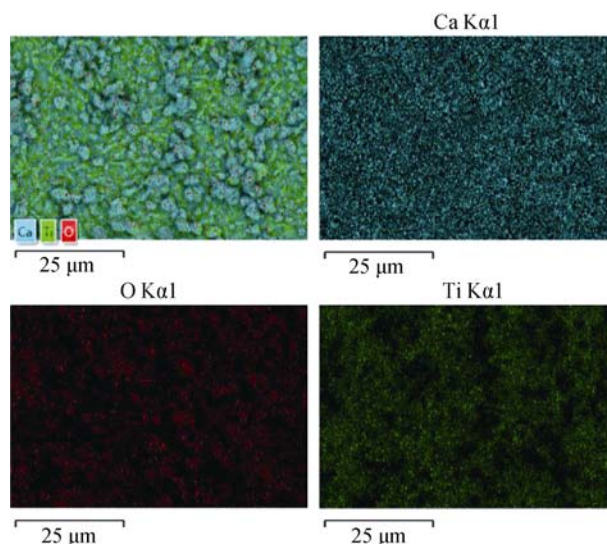


图 3 1400℃ 烧结 4 h 的 Ca_2TiO_4 陶瓷样品的 EDS 面扫描图像
Fig. 3 EDS scan images of Ca_2TiO_4 system ceramics sintered at 1400℃ for 4 h

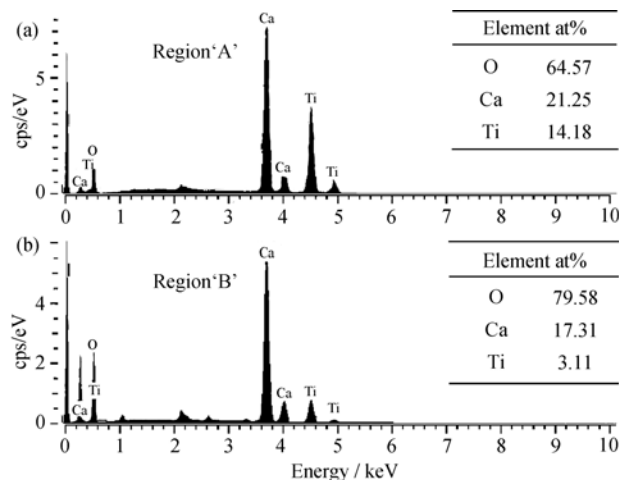


图 4 1450℃ 烧结 4 h 的 3.2wt% CaTiO_3 掺杂 Ca_2TiO_4 样品表面的 EDS 区域扫描图谱

Fig. 4 EDS graphs of region 'A' and region 'B' from the surface of $\text{Ca}_2\text{TiO}_4+x\text{wt}\% \text{CaTiO}_3$ ($x=3.2$) ceramics sintered at 1450℃ for 4 h

比。而微量的第二相晶粒 Region 'B' 的能谱中富含 O 和 Ca, 仅存在少量的 Ti。因此, EDS 区域扫描分析结果进一步证明该样品的主晶相为 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相, 这与 XRD 分析结果一致。

2.3 微波介电性能分析

CaTiO_3 掺杂对 Ca_2TiO_4 体系相对介电常数(ϵ_r)随烧结温度变化的影响关系如图 5(a) 所示。对于所有样品, ϵ_r 都在其主晶相转变温度点大幅降低, 其中未掺杂样品 ϵ_r 数值的降幅为甚, 从 1400℃ 烧结的 85.84 降至 1420℃ 烧结的 59.04。当掺杂量 x 从 0wt% 增加至 0.8wt% 时, 体系 ϵ_r 数值均有所下降; 之后随着 x 值的增加, 除个别温度点, ϵ_r 数值又有所回升。

图 5(a)插图显示了不同掺杂量 Ca_2TiO_4 体系谐振频率温度系数(τ_f)与主晶相成分和含量发生改变时所对应的温度点间的影响关系。可以看出,在相对应温度点下, τ_f 与 ϵ_r 值具有相似的变化趋势。从斜率上分析,也是未掺杂样品 τ_f 值的变化最为明显,从 1400°C 烧结的 $508.87 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 降至 1420°C 烧结的 $93.13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。另一方面,图 5(b)为不同 CaTiO_3 掺杂量的 Ca_2TiO_4 体系的品质因子($Q \times f$)与烧结温度之间的关系,由图可知,未掺杂 Ca_2TiO_4 体系的 $Q \times f$ 值随烧结温度的变化规律与相对介电常数随烧结温度的变化规律相似, $Q \times f$ 值也在其主晶发生改变时有大幅降低,材料的 $Q \times f$ 值从 10030 GHz 迅速降至 2340 GHz 。值得注意的是, $0.8\text{wt}\% \sim 3.2\text{wt}\%$ CaTiO_3 掺杂的 Ca_2TiO_4 体系 $Q \times f$ 值受烧结温度的影响相对较小,而 $1320 \sim 1400^\circ\text{C}$ 烧结样品的数值均比未掺杂体系的 $Q \times f$ 值低。从上述分析可以看出,一定量 CaTiO_3 掺杂的 Ca_2TiO_4 体系的 ϵ_r 与 τ_f 值随烧结温度的变化关系,与未掺杂 Ca_2TiO_4 体系的相类似,但 CaTiO_3 掺杂可在一定程度上稳定 Ca_2TiO_4 体系的 $Q \times f$ 值,尤其是未掺杂 Ca_2TiO_4 体系的微波介电性能与烧结温度所引起的相成分与结构的改变密切相关。

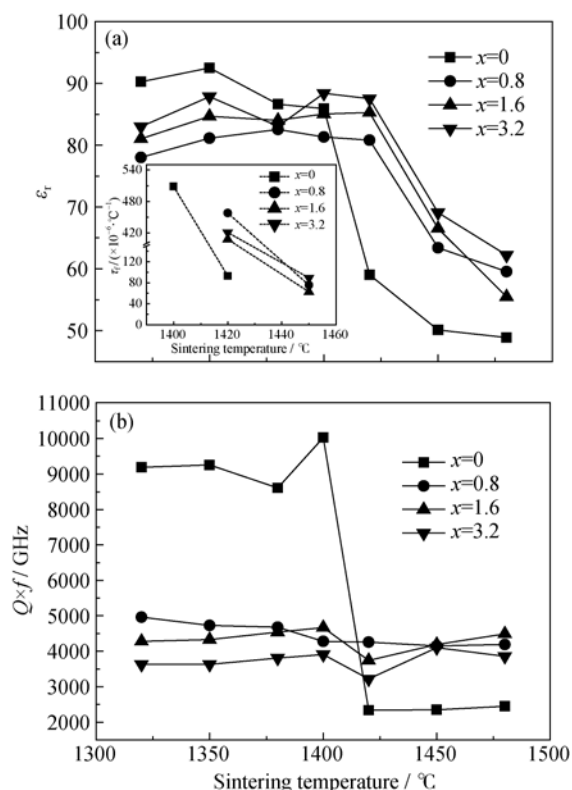


图 5 $\text{Ca}_2\text{TiO}_4 + x\text{wt}\% \text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.8, 1.6$ 和 3.2) 样品的 ϵ_r 、 $Q \times f$ 和 τ_f 值随烧结温度的变化
Fig. 5 (a) ϵ_r , τ_f and (b) $Q \times f$ values of $\text{Ca}_2\text{TiO}_4 + x\text{wt}\% \text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.8, 1.6$ and 3.2) ceramics as functions of sintering temperatures

3 结论

1) 通过固相反应法合成的 Ca_2TiO_4 陶瓷体系, 其主晶相受烧结温度影响明显, 通过室温 XRD 测试结果显示: 由 1400°C 烧结的正交结构 CaTiO_3 相转变为 1420°C 烧结的四方结构 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相, 并分别伴随有 CaO 、 CaO_4 与 $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 相的出现; 此外, 通过结合显微结构及 EDS 面及区域扫描结果, 证实了 XRD 分析结果的正确性;

2) CaTiO_3 的掺杂致使 Ca_2TiO_4 陶瓷体系主晶相的含量和成分发生改变的溫度点稍有提升, 由 1420°C 升高至 1450°C , 并且在 1450°C 烧结 4 h 下, $1.6\text{wt}\% \sim 3.2\text{wt}\% \text{CaTiO}_3$ 掺杂可使 Ca_2TiO_4 体系的相成分趋于稳定, 虽不能形成单相单层的 Ca_2TiO_4 相, 但可获得双层且稳定的 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相;

3) 一定量 CaTiO_3 掺杂的 Ca_2TiO_4 体系的 ϵ_r 与 τ_f 值随烧结温度的变化关系, 与未掺杂 Ca_2TiO_4 体系的相类似, 数值均在其主晶相转变溫度点有大幅降低, 而 CaTiO_3 掺杂可在一定程度上稳定 Ca_2TiO_4 体系的 $Q \times f$ 值。

参考文献:

- [1] 孙丽萍. 类钙钛矿结构 A_2BO_4 型中低温固体氧化物燃料电池阴极材料. 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2014: 27–31.
- [2] QI XIAO-ZHOU, MA ZHI, WANG SHI-WEN. Study on composition and catalytic oxidation property of A_2BO_4 -type compounds. *Chemical Industry and Engineering*, 2000, **17**(6): 358–361.
- [3] PEI JUN-YAN, TANG FA-WEI, GUO WEI-MIN. Research progress of A_2BO_4 -type Perovskite-like nano-oxide. *Chinese Journal of Power Sources*, 2014, **38**(2): 398–400.
- [4] ZHANG XUE-LI, LUO LAI-TAO. Recent advances in application of perovskite-like A_2BO_4 mixed oxides in catalysis. *Industrial Catalysis*, 2006, **14**(3): 6–9.
- [5] LU ZHOU, ZHANG LE, XU NAI-CEN, *et al.* Luminescent properties of Eu^{3+} doped layered perovskite structure M_2TiO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) red-emitting phosphors. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(10): 2632–2636.
- [6] BEZNOSIKOV B V, ALEKSANDROV K S. Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series. *Crystallogr. Rep.*, 2000, **45**(5): 792–798.
- [7] RAMADAN A H H, HESSELMANN L, DE SOUZA R A. The phase stability of Ca_2TiO_4 and related Ruddlesden-Popper phases. *J. Phys. Chem. Solids*, 2015, **86**: 90–94.
- [8] LI YUE-MING, SONG TING-TING, YOU YUAN, *et al.* Study on the microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(6): 696–699.

- [9] SUN QING-LEI, ZHOU HONG-QING, QIAN LEI, *et al.* Effects of MgO, SrO and La₂O₃ co-doping on structure and properties of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(8)**: 813–817.
- [10] QU JING-JING, WEI XING, JING BEN-QIN, *et al.* Microstructures and microwave dielectric properties of (1-x)(Sr_{0.2}Nd_{0.208}Ca_{0.488})TiO₃-xNd(Ti_{0.5}Mg_{0.5})O₃ ceramics with high quality factor. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(11)**: 1213–1217.
- [11] WISE P L, REANEY I M, LEE W E, *et al.* Structure-microwave property relations in (Sr_xCa_{1-x})_{n+1}Ti_nO_{3n+1}. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 1723–1726.
- [12] BARI M, TAHERI-NASSAJ E, TAGHIPOUR-ARMAKI H. Role of nano- and micron-sized particles of TiO₂ additive on microwave dielectric properties of Li₂ZnTi₃O₈-4wt% TiO₂ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96(12)**: 3737–3741.
- [13] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. *IRE. Trans. Microw. Theory. Tech.*, 1960, **8**: 402–410.
- [14] NISHIKAWA T, WAKINO K, TAMURA H. Precise measurement method for temperature coefficient of microwave dielectric resonator material. *IEEE. MTT-S. Int. Microw. Symp. Dig.*, 1987, **3**: 277–280.